

FORMATION OF VERDIGRIS COATING FILM

Patent number: JP8041686
Publication date: 1996-02-13
Inventor: TANI TOSHIO; IGARASHI MINORU; SUDA HIDEO
Applicant: FURUKAWA ELECTRIC CO LTD
Classification:
- **international:** C25D11/34
- **european:**
Application number: JP19940175378 19940727
Priority number(s): JP19940175378 19940727

Abstract of JP8041686

PURPOSE:To provide a method for efficiently forming an artificial verdigris coating film on a copper material used for a roofing material. **CONSTITUTION:**In this verdigris coating film forming method by anodically oxidizing a base material, at least the surface layer of which is composed of copper or a copper alloy, in an electrolyte containing hydrogen-carbonate ion, carbonate ion or the like, the verdigris coating film is formed into 5-50µm thickness by passing and dissolving gaseous carbon dioxide in the electrolyte to control pH of the electrolyte to a specific value and replenishing hydrogencarbonate ion or carbonate ion. Since the degradation of the electrolyte is prevented by passing and dissolving gaseous carbon dioxide, the verdigris coating film is continuously formed without changing the electrolyte and excellent productivity is attained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41686

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 5 D 11/34

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-175378

(22) 出願日 平成6年(1994)7月27日

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 谷 俊夫

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 五十嵐 稔

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 須田 英男

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 緑青皮膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 屋根材等に用いられる銅材に人工緑青を効率よく形成する方法を提供する。

【構成】 少なくとも表層が銅又は銅合金からなる基材を、炭酸水素イオンや炭酸イオン等を含む電解液中でアノード酸化する緑青皮膜形成方法において、電解液中に炭酸ガスを通気溶存させることにより、電解液のpH値を所定値に制御し、又炭酸水素イオン又は炭酸イオンを補給して、緑青皮膜を5~50 μ mの厚さに形成する。

【効果】 電解液の劣化を、電解液へ炭酸ガスを通気溶存させて防止するので、電解液を交換せずに継続して緑青皮膜の形成が可能で、生産性に優れる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも表層が銅又は銅合金からなる基材を、炭酸水素イオンを含む電解液、又は炭酸水素イオンと炭酸イオンを含む電解液のいずれかの電解液中でアノード酸化する緑青皮膜形成方法において、電解液中に炭酸ガスを通気溶存させることにより、電解液のpHを7.5～9.5に制御し、又炭酸水素イオン又は炭酸イオンを補給して、緑青皮膜を5～50 μ mの厚さに形成することを特徴とする緑青皮膜の形成方法。

【請求項2】 少なくとも表層が銅又は銅合金からなる基材を、炭酸水素イオンとアンモニウムイオンを含む電解液、又は炭酸水素イオンと炭酸イオンとアンモニウムイオンを含む電解液中でアノード酸化する緑青皮膜形成方法において、電解液中に炭酸ガスを通気溶存させることにより、電解液のpHを7.2～9.0に制御し、又炭酸水素イオン又は炭酸イオンを補給して、緑青皮膜を5～50 μ mの厚さに形成することを特徴とする緑青皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、屋根等に用いられる銅材に緑青皮膜をアノード酸化により効率良く形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 寺院の銅屋根等に緑青（塩基性の銅塩）が形成されているのをよく見かける。この緑青は天然に形成されるが、完全に緑青で覆われるまでには20年近い年月を要する。そこで、緑青を人工的に早期に形成する方法が開発された。この緑青の人工形成法には、銅板等を電解液中でアノード酸化して電気化学的に形成する方法（特公昭55-12117号等）、化成処理液に接触させて化学反応により形成する方法（特公昭56-9270号等）、銅粉を含有する樹脂塗料を塗布研磨後化成処理する方法（特公昭56-30396号等）、緑青の一種である塩基性炭酸銅粉末を混合した塗料を塗布する方法（特開昭55-139467号等）、樹脂を含有した化成処理液を塗布して形成する方法（特公昭62-19910号等）等がある。これらのうち、電気化学的に緑青を形成する方法は、短時間に均一な皮膜を形成できる為、生産性に優れた緑青皮膜形成方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記の電気化学的に緑青を形成する方法において、緑青皮膜形成用電解液には主として炭酸水素イオン(HCO_3^-)や炭酸イオン(CO_3^{2-})を含有するアルカリ金属塩、例えばNa塩やK塩などが用いられる。これら緑青皮膜形成用電解液の中で、例えば、銅板をアノード酸化することにより緑青被膜を継続的に形成していくと、緑青被膜の下層に黒色の酸化銅が形成されて緑青被膜が次第に薄くなり、遂には全面黒色に覆われるか又はアノード溶解反応になって全

2

く緑青被膜が形成されなくなる。こうなると操業を停止して電解液を交換することになり、生産性が著しく低下する。

【0004】 本発明者等は鋭意検討を行い、前記現象は緑青（塩基性炭酸銅）の形成に伴う電解液中のアニオン(HCO_3^- や CO_3^{2-} 等)の減少、カチオン(Na^+ , K^+ 等)の蓄積、及びそれらによる電解液のpH値上昇が原因で起きることを明らかにした。本発明の目的は、電解液を継続的に再生させて、良質の緑青皮膜を効率よく形成する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決のための手段】 請求項1の発明は、少なくとも表層が銅又は銅合金からなる基材を、炭酸水素イオンを含む電解液、又は炭酸水素イオンと炭酸イオンを含む電解液のいずれかの電解液中でアノード酸化する緑青皮膜形成方法において、電解液中に炭酸ガスを通気溶存させることにより、電解液のpHを7.5～9.5に制御し、又炭酸水素イオン又は炭酸イオンを補給して、緑青皮膜を5～50 μ mの厚さに形成することを特徴とする緑青皮膜形成方法である。

【0006】 この発明は、アノード酸化して緑青を形成する際の電解液の炭酸水素イオン等の減少、それに伴うpH値の上昇を、電解液に炭酸(CO_2)ガスを通気溶存させることにより回復させるもので、電解液を交換することなく、緑青皮膜を継続して効率よく形成する方法である。

【0007】 緑青被膜を形成する基材には、通常、銅又は銅合金板が用いられるが、銅以外の材料上にめっき、蒸着、クラッド等によって銅又は銅合金層を形成させたものを用いることもできる。又対極のカソードにはアノードと同じ基材を用いても良いし、不溶性のステンレス鋼板や白金等を用いても良い。

【0008】 この発明において、基材上に形成させた緑青被膜は、厚さが5 μ m未満では、基材との密着性が悪くなり、屋根施工時に剥離したり、降雨で流失したりする。又厚さが50 μ mを超えると緑青皮膜の外層がポーラスとなり、一旦形成された緑青が電解液中に遊離する量が多くなり、緑青の形成速度が低下する。又緑青皮膜は厚すぎても剥離し易くなる。従って緑青皮膜の厚さは5～50 μ mに限定する。

【0009】 この発明において、電解液のpH値が7.5よりも低いと、電解液への炭酸ガスの固溶量が低下して補給効率が悪化する。又pH値が9.5を超えると緑青被膜下の基材にCuOの黒色被膜が生成して外観が悪くなる。従ってpH値は7.5～9.5に限定する。

【0010】 この発明において、電解液の温度が15℃未満でも又35℃を超えても、外観が悪化し、密着性が低下する。電解液の温度は、15～35℃、特に20～30℃に維持することが望ましい。又電解液中のアルカリ金属イオン濃度は0.4mol/dm³未満では、外観が悪化し、又密着性

3

が低下する。従って、電解液中のアルカリ金属イオン濃度は 0.4mol/dm^3 以上にするのが好ましい。又アノード電流密度が 7A/dm^2 未満では、緑青皮膜の形成速度が低下し、外観が悪化し、又密着性が低下する。従ってアノード電流密度は 7A/dm^2 以上にするのが好ましい。アノード電流密度は高くし過ぎても緑青被膜形成効率が飽和して不経済になる。従って 20A/dm^2 程度を上限とするのが好ましい。

【0011】請求項2の発明は、少なくとも表層が銅又は銅合金からなる基材を、炭酸水素イオンとアンモニウムイオンを含む電解液、又は炭酸水素イオンと炭酸イオンとアンモニウムイオンを含む電解液中でアノード酸化する緑青皮膜形成方法において、電解液中に炭酸ガスを通気溶存させることにより、電解液のpHを $7.2 \sim 9.0$ に制御し、又炭酸水素イオン又は炭酸イオンを補給して、緑青皮膜を $5 \sim 50\mu\text{m}$ の厚さに形成することの特徴とする緑青皮膜形成方法である。

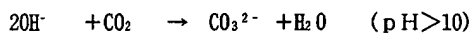
【0012】この発明では、炭酸水素イオンや炭酸イオンを含有するアルカリ金属塩として、Na塩やK塩の他に、アンモニウム塩が用いられる。このアンモニウム塩を含む水溶液によって、形成される緑青皮膜は基材との密着性が比較的高くなる。その代わり、電解液中に NH_4^+ が蓄積し、この NH_4^+ はCuの錯化剤である為pH値が低いうちからCuOの黒色皮膜が生成するようになる。

【0013】この発明において、緑青皮膜の形成厚さは $5 \sim 50\mu\text{m}$ に、又pHは $7.2 \sim 9.0$ に限定する。又電解液温度は $15 \sim 40^\circ\text{C}$ に、電解液のアルカリ金属イオン濃度は $0.4 \sim 1.1\text{mol/dm}^3$ (注.1)に、アノード電流密度を 7A/dm^2 以上にそれぞれ制御するのが好ましい。その理由は、請求項1の発明の場合と同じである。(注.1) 1.1mol/dm^3 以下が好ましい理由は、 0.4mol/dm^3 以上が好ましい理由と同じである。

【0014】

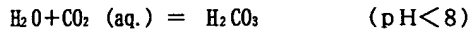
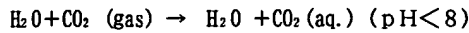
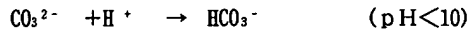
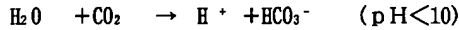
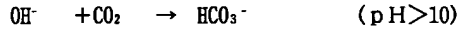
【作用】本発明では、少なくとも表層が銅又は銅合金からなる基材を、①炭酸水素イオン、又は②炭酸水素イオンと炭酸イオン、或いは前記①又は②とアンモニウムイオンを含む電解液中でアノード酸化する緑青皮膜形成方法において、電解液のpH制御、及び炭酸水素イオン又は炭酸イオンの補給を電解液中に炭酸ガスを通気溶存させて行う。従って、緑青皮膜を、電解液を交換せずに、長時間継続して形成することができ、生産性に優れる。更に、コイルに巻いた長尺の基材を連続的に処理でき、生産性及びコストの大幅低減が可能となる。

【0015】アノード酸化による緑青皮膜の形成が進行するに伴い、電解液は、 HCO_3^- 等が減少し、それに伴いpH値が上昇する。この電解液に炭酸ガスを通気溶存させると下記反応式に示すように、電解液中に H^+ 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 、 $\text{CO}_2(\text{aq.})$ 等の再生、又は OH^- の減少が起こりpH値が低下する。



50

4



【0016】電解液は、基本的には、緑青皮膜形成のための主成分である HCO_3^- や CO_3^{2-} を補給することで再生できる筈である。しかし、「炭酸」という液体は存在せず、従って液補給という簡単な方法を採用できない。そこで、本発明は「炭酸」という液体の代わりに炭酸ガスを電解液に通気溶存させて HCO_3^- や CO_3^{2-} を再生させるものであるが、操作を止めずに、pH値制御と成分補給を行える点で「炭酸」という液体と同じ効果が得られるものである。

【0017】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明する。

(実施例1) タフピッチ銅板(質別1/2H、厚さ 0.4mm のJIS-C1100)を10枚続けてアノード酸化する工程と電解液中に炭酸ガスを2分間通気する工程とを4回繰り返して、銅板40枚に緑青皮膜を形成した。カソードにはSUS-304を用いた。電解液には炭酸水素アンモニウム 0.3mol とカルバミン酸アンモニウム 0.3mol の水溶液 1dm^3 (アンモニウムイオン濃度約 0.6mol/dm^3)を用いた。銅板の電解面積を 1dm^2 とした。アノード電流密度は 10A/dm^2 、電解開始時の液温は 25°C にそれぞれ調節した。アノード酸化時間は銅板1枚当たり3分間、銅板10枚当たりのアノード酸化処理量は $5\text{A} \cdot \text{hrs/dm}^2$ とした。炭酸ガスはガラスボールフィルターを通して $0.5 \times 10^{-3}\text{Nm}^3/\text{min.}$ の流量で通気した。炭酸ガスを通気する前後でpH値を市販のpHメーターを用いて測定した。

【0018】(実施例2) 電解液に 0.9mol/dm^3 炭酸水素ナトリウム水溶液 1dm^3 を用いた他は、実施例1と同じ方法により緑青被膜を形成した。

【0019】(比較例1) 炭酸ガスを通気しなかった他は、実施例1と同じ方法により緑青被膜を形成した。

【0020】(比較例2) 炭酸ガスを通気しなかった他は、実施例2と同じ方法により緑青被膜を形成した。

【0021】得られた各々の緑青皮膜形成基板を、10枚毎に目視観察し、その品質の良否を○、△、×の3段階で評価した。又緑青被膜の厚さを、供試材を樹脂に埋め込み走査型電子顕微鏡で観察し測定した。結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

分 類	No	建浴 時の pH	銅板10枚目			CO ₂ 通気 後の pH	銅板20枚目			CO ₂ 通気 後の pH	銅板30枚目			銅板40枚目				
			発色 外観	被膜厚 μm	pH		発色 外観	被膜厚 μm	pH		発色 外観	被膜厚 μm	pH	発色 外観	被膜厚 μm	pH		
本発明 例	実施例1	1	7.9	○	23	8.5	8.2	○	24	8.7	8.2	○	25	8.6	8.2	○	21	8.7
	実施例2	2	8.2	○	29	8.9	8.4	△	25	9.0	8.4	○	30	8.9	8.3	○	26	8.9
比較例	比較例1	3	8.3	○	24	8.8	—	△	18	9.0	—	×	4	9.2	—	×	2	9.4
	比較例2	4	8.0	○	29	8.9	—	△	14	9.5	—	×	3	9.9	—	×	1	10.2

20

30

*

電解液組成	No	使用後の pH	炭酸ガス 2分間通気 後の pH	炭酸ガス 10分間通気 後の pH	炭酸ガス 20分間通気 後の pH	炭酸ガス 30分間通気 後の pH
NH ₄ HCO ₃ + NH ₄ CO ₂ NH ₂	5	9.4	8.8	8.2	7.8	7.5
NaHCO ₃	6	10.2	9.1	8.4	7.9	7.6

【0026】表2から明らかなように、緑青皮膜形成が不能となった使用後の電解液も炭酸ガスを通気することにより、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)や炭酸イオン(C

50

*【0023】表1から明らかなように、本発明方法品(No. 1, 2)では、緑青皮膜形成に伴ってpH値が上昇したが、炭酸ガスを通気溶存させることによって、炭酸水素イオン等が補給され、pH値が低下した。No. 2では20枚目近くから緑青皮膜の外観が幾分悪化したが、炭酸ガスを通気溶存させることにより水溶液が再生され、緑青皮膜の外観は良好なものに回復した。他方、比較例品(No. 3, 4)は炭酸ガスを通気しなかった為、20枚目近くから、緑青皮膜が部分的に黒化し始め、30枚、及び40枚処理後には黒化が進んで、緑青被膜の厚さは非常に薄くなり、外観が不良となった。

【0024】(実施例3)前記比較例品(No. 3, 4)で緑青皮膜形成が不能となった使用後の電解液に、炭酸ガスをガラスボールフィルターを通して0.5×10⁻³Nm³/min.の流量で、2分間、10分間、20分間、又は30分間通気してpH値を測定した。結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

0₃²⁻)が補給され、pH値が回復して電解液が再生されることが分かる。

【0027】(実施例4)基材にタフピッチ銅板(質別

7

1/2H、厚さ0.4mmのJIS-C1100)を用い、この上に緑青皮膜をアノード酸化により形成した。カソード電極にはSUS-304を用いた。電解液には0.9mol/dm³炭酸水素ナトリウム水溶液1dm³を用いた。前記基材の電解面積は1dm²とした。アノード電流密度を10A/dm²、電解開始時の液温を25℃に調節して、アノード酸化時間は3分間とした。前記銅板を2枚続けてアノード酸化して緑青皮膜を形成した。アノード酸化は電解液に炭酸ガスを通気しながら行った。炭酸ガスはガラスボールフィルターを通して0.5×10⁻³Nm³/min.の流量で通気した。電解液の組成、pH、温度、アノード電流密度、電解時間は種々に変化させた。電解液のpH値は、複数枚の銅板をアノード酸化させて上昇させるか、炭酸ガスを溶存させて低下させるかして事前に調整した。その他の条件は実施例1と同じとした。

【0028】(比較例3) 緑青皮膜を5μm未満の厚さ

8

又は50μmを超える厚さにするか、電解液のpH値を7.5未満、又は9.5を超える値にした他は、実施例4と同じ方法により基材上に緑青皮膜を形成した。

【0029】前記の緑青皮膜を形成した各々の基材について、緑青皮膜の外観、厚さ、緑青皮膜の密着性を調査した。緑青皮膜の外観は、目視により、極めて良好なものを◎、以下○、△、×の4段階に評価した。被膜厚さは実施例1の場合と同様にして求めた。密着性は、JIS-G3312-1994に従って180度曲げ試験を行い、試験後の被膜の剥離状況を観察して、全く剥離しないものを◎、以下○、△、×の4段階で評価した。結果を表3に示す。△評価は、外観及び密着性とも実用上問題のない程度のものである。

【0030】

【表3】

分類	No	電 解 液				電流 密度 A/ dm ²	電解 時間 min.	形成緑青被膜評価結果						
		組成 (mol/dm ³)			pH			温度 ℃	CO ₂ 通気1枚目			CO ₂ 通気2枚目		
		NaHCO ₃	Na ₂ [MoO ₄] ・2H ₂ O	(NH ₄) ₂ [Mo ₂ O ₇] ・4H ₂ O					外観	密着性	厚さ μm	外観	密着性	厚さ μm
本発明例	7	0.9	—	—	8.4	25	10	2	◎	◎	21	◎	◎	19
	8	0.9	—	—	8.3	25	10	1	◎	◎	5	◎	◎	6
	9	0.9	—	—	8.2	25	10	7	◎	◎	47	◎	◎	50
	10	0.9	—	—	7.5	25	10	2	◎	◎	13	◎	◎	15
	11	0.9	—	—	8.5	25	10	2	△	△	17	△	△	15
	12	0.9	—	—	8.4	10	10	2	◎	◎	8	◎	◎	10
比較例3	13	0.9	—	—	8.4	15	10	2	◎	◎	12	◎	◎	15
	14	0.9	—	—	8.4	35	10	2	◎	◎	14	◎	◎	15
	15	0.9	—	—	8.4	40	10	2	△	△	10	△	△	7
	16	0.3	—	—	8.4	25	10	2	△	△	12	△	△	13
	17	0.4 飽和(25℃)	—	—	8.4	25	10	2	◎	◎	16	◎	◎	17
	18	1.1	—	—	8.4	25	10	2	◎	◎	22	◎	◎	25
比較例4	19	0.9	—	—	8.4	25	5	5	△	△	5	△	△	6
	20	0.9	—	—	8.4	25	6	5	△	△	7	△	△	7
	21	0.9	—	—	8.4	25	7	2	◎	◎	10	◎	◎	11
	22	0.9	—	—	8.4	25	20	2	◎	◎	41	◎	◎	35
	23	0.9	0.005	—	8.4	25	10	2	◎	◎	25	◎	◎	23
	24	0.9	—	0.005	8.4	25	10	2	◎	◎	22	◎	◎	23
比較例5	25	0.9	—	—	8.4	25	10	0.9	×	×	3	×	×	4
	26	0.9	—	—	8.3	25	10	8	×	×	55	×	×	60
	27	0.9	—	—	7.0	25	10	2	×	×	1	×	×	2
	28	0.9	—	—	10.0	25	10	2	×	×	1	×	×	0.5

【0031】表3から明らかなように、本発明方法品(No.7~24)はいずれも、外観が良好で水色乃至青色に発色した。密着性も良好であった。尚、電解液の温度が10℃と低いもの(No.12)、40℃と高いもの(No.15)、電解液濃度が0.3mol/dm³と低いもの(No.16)は、緑青皮膜の形成速度がやや遅かった。アノード電流密度が7A/dm²を下回ったもの(No.19,20)は被膜形成に若干時間を要した。緑青皮膜が薄めのもの(No.8,19)と厚めのもの(No.9)は密着性が幾分低下した。

【0032】これに対し、比較例品のNo.25は、緑青皮膜厚さが5μm未満の為下地の銅基材が部分的に露出して外観不良となった。この露出部分は、曲げ試験により一層拡大した。No.26は緑青皮膜厚さが50μmを超えた為、外観は優れるものの、密着性が悪く曲げ試験で剥離

した。No.27は電解液のpHが7.0と低かった為、緑青皮膜が粒子状になって電解液中に遊離し、緑青被膜は1~2μmの厚さにしか形成されなかった。No.28はpH値が10.0と高かった為、銅板表面は強い黒色を呈し、緑青被膜は殆ど形成されていなかった。

【0033】(実施例5)電解液に、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム中の1~3種を含む水溶液を用いた他は、実施例4と同じ方法により、銅板2枚に続けて緑青皮膜を形成した。

【0034】(比較例4)電解液に、炭酸アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムを含む水溶液を用い、緑青皮膜を5μm未満の厚さ、又は50μmを超える厚さにしたか、又は電解液のpH値を7.2未満、又は9.0を超え

る値にした他は、実施例5と同じ方法により基材上に緑青皮膜を形成した。

【0035】前記の緑青皮膜を形成した各々の銅板について、緑青皮膜の外観、厚さ、密着性を実施例4の場合*

*と同様の方法により調査した。結果を表4に示す。

【0036】

【表4】

分類	No	電 解 液						電流 密度 A/ dm ²	電解 時間 min.	形成綠青被膜評価結果						
		組 成			(NH ₄) ₂ CO ₃ ・H ₂ O	NH ₄ HCO ₃	NH ₄ CO ₂ NH ₂			(NH ₄) ₂ [Mo ₂ O ₇] ・4H ₂ O	CO ₂ 通気1枚目			CO ₂ 通気2枚目		
		(NH ₄) ₂ CO ₃ ・H ₂ O	NH ₄ HCO ₃	NH ₄ CO ₂ NH ₂							外観	pH	温度 ℃	外観	密着性	厚さ μm
本 発 明 例	5	29	0.3	—	—	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	21	◎◎	◎◎	22
		30	—	0.8	—	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	20	◎◎	◎◎	22
		31	—	0.3	0.3	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	19	◎◎	◎◎	20
		32	—	0.3	0.3	—	—	—	10	1.1	◎◎	◎◎	5	◎◎	◎◎	8
		33	—	0.3	0.3	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	49	◎◎	◎◎	50
		34	—	0.3	0.3	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	8	◎◎	◎◎	7
		35	—	0.3	0.3	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	11	◎◎	◎◎	8
		36	—	0.3	0.3	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	10	◎◎	◎◎	12
		37	—	0.3	0.3	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	10	◎◎	◎◎	11
		38	—	0.3	0.3	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	8	◎◎	◎◎	7
比較例	4	39	—	0.3	0.15	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	9	◎◎	◎◎	10
		40	—	0.15	0.3	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	8	◎◎	◎◎	15
		41	—	0.2	0.55	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	13	◎◎	◎◎	10
		42	—	0.55	0.2	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	7	◎◎	◎◎	8
		43	—	0.6	0.3	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	7	◎◎	◎◎	8
		44	—	0.3	0.3	—	—	—	5	2	◎◎	◎◎	5	◎◎	◎◎	7
		45	—	0.3	0.3	—	—	—	6	2	◎◎	◎◎	9	◎◎	◎◎	10
		46	—	0.3	0.3	—	—	—	7	2	◎◎	◎◎	22	◎◎	◎◎	38
		47	—	0.3	0.3	—	—	—	10	2	◎◎	◎◎	3	◎◎	◎◎	23
		48	—	0.3	0.3	—	0.005	—	10	2	◎◎	◎◎	55	◎◎	◎◎	4
比較例	4	49	—	0.3	0.3	—	—	10	0.9	◎◎	◎◎	3	◎◎	◎◎	4	
		50	—	0.3	0.3	—	—	10	2	◎◎	◎◎	3	◎◎	◎◎	52	
		51	—	0.3	0.3	—	—	10	2	◎◎	◎◎	3	◎◎	◎◎	2	
比較例		52	—	0.3	0.3	—	—	10	2	◎◎	◎◎	3	◎◎	◎◎	2	
		52	—	0.3	0.3	—	—	10	2	◎◎	◎◎	3	◎◎	◎◎	2	

【0037】表4から明らかなように、本発明方法品(No. 29～48)はいずれも、外観及び密着性が良好であった。電解液の温度が10℃と低いもの(No. 36)、又は45℃と高いもの(No. 39)、電解液のNH₄⁺濃度が0.3mol/dm³と低いもの(No. 40)は、緑青皮膜が他の実施例に比較して薄く、又アノード電流密度が7A/dm²を下回ったもの(No. 44, 45)は被膜形成に時間を要したが、外観は水色や青色の良好な発色を呈した。密着性も、緑青皮膜が5

～6 μmと薄いもの(No. 32, 44)と49～50 μmと厚いもの(No. 33)で若干劣ったが、他は良好であった。尚、実施例4の場合に比べて、緑青皮膜の基材との密着性は良好であったが、外観は、やや黒味を帯びたものであった。これは、電解液中のNH₄⁺の影響によるものである。

【0038】これに対し、比較例品のNo. 49は、緑青皮膜厚さが5 μm未満の為下地の銅基材が部分的に露出し外観不良となった。この露出部分は、曲げ試験により

13

一層拡大した。No. 50 は緑青皮膜厚さが $50\mu\text{m}$ を超えた為、外観は優れるものの、密着性が悪く曲げ試験で剥離した。No. 51 は電解液のpHが7.0と低かった為、緑青皮膜が粒子状になって電解液中に遊離し、緑青被膜は $2\mu\text{m}$ の厚さにしか形成されなかった。No. 52 はpH値が9.5と高かった為、銅板表面は強い黒色を呈し緑青被膜は殆ど形成されていなかった。

【0039】

14

【発明の効果】以上述べたように、本発明では、電気化学的な緑青皮膜形成方法において、電解液の劣化を、電解液へ炭酸ガスを通気溶存させて防止するので、電解液を交換することなく、緑青皮膜を継続して形成でき、生産性に優れる。更にコイルに巻いた長尺の基材を連続的に処理することもでき、生産性及びコストの大幅低減が可能となる。依って工業上顕著な効果を奏する。